

## 「総合的水銀研究推進事業」

平成 21 年度～24 年度

本研究センターは、日本で唯一の国立の水銀研究拠点として、水銀研究の推進を基幹的な役割の一つとして位置づけている。この役割を果たすための一方策として、平成 21 年度～24 年度まで、「総合的水銀研究推進事業」を実施した。

### [背景]

現在、世界の水銀汚染の状況は、かつての水俣病のような劇症型の被害こそ発生していないが、金鉱山での水銀曝露や、化学工場跡地の土壌や水質の水銀汚染など、様々な汚染が顕在化している。また、途上国の急速な経済発展に伴う大気環境や水環境の汚染も水銀がその原因のひとつとして心配されており、国の枠組みを超えた影響も危惧されている。

水俣病発生地域に設立された世界で唯一の水銀に特化した研究機関である国水研は「有機水銀の健康影響に関する WHO 研究協力センター」として、これまでも、国内外の水銀に関する情報を収集・発信するとともに、水銀に関する永年の研究成果を活かし、国際的な調査・研究に貢献してきており、日本における水銀研究の研究拠点としての役割を担ってきた。

しかしながら、増え続ける世界の水銀問題に対し、一研究機関のみで対応できることは限られており、より積極的により実効ある国際貢献を実施していくためには、独自の調査・研究だけではなく、国内の研究機関や大学等と連携した調査・研究を推進し、産学官の英知を活用した広い視野にたった水銀研究の振興を図り、連携して世界の水銀問題へ貢献していく体制(水銀研究のネットワーク)を構築することが必要である。

また、本事業の実施については、国立水俣病総合研究センターの平成 20 年機関評価報告書において強く提言されている。

### [目的]

国水研を拠点として、水銀に関する研究を広く公募を通じて実施することにより、水銀研究に関する情報収集及び情報提供を行い、本事業を通じた水銀研究のネットワークを構築することで、我が国における水銀研究の振興を図るとともに、国内の研究機関と連携した国際的な水銀問題の解決への貢献を図る。

### [期待される成果]

本事業を通じて国水研が水銀研究に関する拠点として研究推進及び情報収集・提供を実施することにより、水銀研究や水銀の国際問題への貢献などを国内の水銀研究機関が連携して実施することが可能なネットワークを構築し、水銀研究の活性化、水銀の国際問題の解決への貢献を図る。水銀の調査・研究に有用な機能を提供し、国内外の水銀研究の振興により、公害、特に水銀による公害の再発防止に寄与できる。

### [概要]

本事業の目的は水銀研究の振興であり、水銀に関する調査・研究を広く外部研究機関等に公募することによって、幅広く有意義な調査・研究を実施し、併せて、本事業の実施を通じて、国内の研究機関・大学等と水銀研究のネットワークを構築し、以って水銀に関する情報や知見を集積して提供することによって、国内外の水銀問題への一層の貢献を図るものである。本事業においては、水銀研究に造詣の深い各分野の評価委員により、研究課題の採択、研究成果の評価が行われた。四か年で 5 つの研究課題を採択し、それぞれの研究課題においては、これまでにない先進的な水銀研究が実施されており、研究成果は学会発表及び学術論文の形で公表された。また、それぞれの研究分野に応じて本研究センターとの共同研究が促進されるなどの効果も生まれている。

以上、本事業は四か年の事業実施の結果、当初の目的を達成することができた。下記に、評価委員名簿、採択案件と研究費、四課題の研究概要について記す。

総合の水銀研究推進事業評価委員会委員名簿

| 役職  | 氏名     | 所属                   | 在職期間              |
|-----|--------|----------------------|-------------------|
| 委員長 | 大塚 柳太郎 | 一般財団法人自然環境研究センター理事長  | 平成 21 年度～平成 25 年度 |
| 委員  | 青山 博昭  | 一般財団法人残留農薬研究所毒性部部长   | 平成 21 年度～平成 25 年度 |
| 委員  | 新美 育文  | 明治大学法学部教授            | 平成 21 年度～平成 25 年度 |
| 委員  | 佐藤 洋   | 独立行政法人国立環境研究所理事      | 平成 21 年度～平成 24 年度 |
| 委員  | 竹屋 元裕  | 熊本大学大学院生命科学研究部教授     | 平成 21 年度～平成 23 年度 |
| 委員  | 佐々木 眞敬 | 元国立水俣病総合研究センター基礎研究部長 | 平成 21 年度～平成 25 年度 |

平成 21 年度～平成 24 年度採択案件一覧

| No. | 応募者    | 所属機関              | 研究課題名  | 研究期間                         | 平成 21 年度<br>契約額 (千円) | 平成 22 年度<br>契約額 (千円) | 平成 23 年度<br>契約額 (千円) | 平成 24 年度<br>契約額 (千円) | 合計 (千円) |
|-----|--------|-------------------|--|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------|
| 1   | 矢野 真一郎 | 国立大学法人九州大学工学研究院   | 水俣湾沿岸域に放出された残留水銀の動態予測：コンピュータ・シミュレーションによる数値モデルの開発 | 平成 21 年 10 月<br>～平成 25 年 3 月 | 2,145                | 3,605                | 3,079                | 3,000                | 11,829  |
| 2   | 富安 卓滋  | 国立大学法人鹿児島大学       | 鹿児島湾海底噴気活動によって放出される水銀の周辺環境に及ぼす影響                 | 平成 21 年 10 月<br>～平成 25 年 3 月 | 1,950                | 2,366                | 3,253                | 2,863                | 10,432  |
| 3   | 南 武志   | 近畿大学              | わが国における歴史的な水銀産生および利用等に関する実証的研究                   | 平成 21 年 10 月<br>～平成 25 年 3 月 | 2,765                | 3,049                | 3,402                | 4,021                | 13,237  |
| 4   | 平 孝臣   | 東京女子医科大学 脳神経外科学講座 | 疼痛制御に関するフィジービリティ・スタディ                            | 平成 21 年 10 月<br>～平成 22 年 3 月 | 1,000                | —                    | —                    | —                    | 1,000   |
| 5   | 井上 稔   | 尚綱大学              | 食材としての魚類：メチル水銀と不飽和脂肪酸の系統的分析                      | 平成 21 年 10 月<br>～平成 23 年 3 月 | 1,650                | 1,363                | —                    | —                    | 3,013   |
| 合計  |        |                   |  |                              | 9,510                | 10,383               | 9,734                | 9,884                | 39,511  |

水俣湾沿岸域に放出された残留水銀の動態予測：コンピュータ・シミュレーションによる数値モデルの開発  
Prediction of Mercury Dynamics Dispersed in Minamata Coastal Area: Development of Numerical Model for Computer Simulations

[主任研究者]

矢野真一郎 准教授 九州大学大学院工学研究院環境社会部門

[共同研究者]

多田彰秀 教授 長崎大学大学院工学研究科システム科学部門

[研究期間]

平成 21 年度～平成 24 年度

[キーワード]

残留水銀、数値モデル、底泥輸送、現地観測

[研究課題の概要]

水俣湾の底泥中に残留する微量水銀の 1 年程度の長期的な動態予測を可能にするための数値モデルの開発を行った。数値モデルは、流動サブモデル・底泥輸送サブモデル・水銀変化サブモデルで構成する。流動と底泥輸送については、過去に実施された現地調査結果から十分な精度を有していることが確認された。水銀変化については、長期的に継続してきたモニタリングデータをベースにメチル化過程のモデル化に取り組んだ。現地調査について、水俣湾における海水中的水銀のメチル化機構の解明にためと、数値モデルの開発と精度検証のために、毎月の定期モニタリングをはじめとして、コアサンプリング調査、懸濁浮遊物の粒度分布と堆積速度調査、などに取り組み、懸濁態水銀 FLUX や堆積速度などの定量的評価に成功した。

[背景]

現在の水俣湾は、熊本県による環境修復事業により底泥中の総水銀濃度として 10 ppm 以下の微量水銀が一部残存しているのみである[Tomiyasu *et al.* (2006)]。このレベルの水銀残留量では水俣病のような深刻な問題を引き起こすことはないが、それが八代海中央部から南部にかけて広がっていることが確認されている[Rifardi *et al.* (1998)、Tomiyasu *et al.* (2000)]。一方、埋立地に使用された矢板セルについて、耐用年数が残り 20 年前後と見積もられており、近い将来に高濃度水銀を含む埋立て土について対策を講じる必要性が指摘されている。このような状況であることから、水俣湾とその周辺海域における水銀の動態について正確な予測を可能にすることが重要な課題となってきた。

[目的]

1 ヶ月程度の中期予測から一年間程度の長期予測までを行う水銀動態シミュレーションを可能にすることを目的として、海水の流れや底泥の再懸濁と浮遊懸濁物の沈降などの物理過程、水銀のメチル化過程などを組み込んだ数値モデルを構築することを試みた。

さらに、数値モデルを構築する上で、モデルの構築、モデルパラメータの決定、数値モデルの計算精度の検証の 3 つの段階で実測データが必要となる。そこで、2006 年より現在まで継続している月 1 回ペースの定期採水調査を並行して実施した。また、海水中水銀としては溶存態より濃度の高い懸濁態水銀の輸送について、流れと SS の連続観測と週 1 回の高頻度水銀濃度測定結果から懸濁態水銀フラックスの算定を試みた。さらに、懸濁態水銀の輸送においては水銀濃度の懸濁物粒径依存性が重要になる可能

性があるため、現場で浮遊懸濁物質 (SS) の粒度分布を測定できる観測機器 (LISST-100X) を併用し、SS の粒度分布特性と懸濁態水銀との相関性についても調べた。加えて、底泥輸送モデルにおいて条件設定に必要な、水俣湾内の底泥の物理特性 (粒径分布、含水比) と底泥内の総水銀濃度の測定、ならびに浮遊懸濁物の堆積速度の測定を試みた。

#### [期待される成果]

本研究で開発される水銀動態の数値モデルは、水俣湾における過去の水銀輸送の再現計算を可能にするのみならず、将来の微量な水銀の輸送についての予測も可能にすることが期待されるものである。さらに、海域へ放出された微量水銀の将来的なリスク管理への利用の展開も期待される。また、重厚な現地調査を計画して、自然海域環境中でのメチル化過程の主要なファクターを明らかにすることで、数値モデリングを試みているが、これに成功すれば総水銀とメチル水銀のリスク管理も可能になることから、将来的な自然生態系における生物濃縮のリスク評価などへの援用も期待される。

#### [年次計画概要]

##### 平成 21 年度 :

数値モデル開発は、現況の潮流再現計算を行い、モデルパラメータのチューニングを実施した。底泥輸送モデルは、有明海・八代海を対象として海域内の堆積・浸食傾向の空間分布特性を調査した。現地観測は採水調査結果を基に、各情報の鉛直分布の時系列図を作成した。また、超音波ドップラー流速計 (ADCP) による流速と超音波反射強度の鉛直分布データより、水俣湾から八代海に向かう SS 輸送について検討した。

##### 平成 22 年度 :

開発した数値モデルの改良 (新たに流動サブモデルの開発を実施)、水銀動態のモデリングに必要な水中の水銀濃度に関する現地観測と底泥の粒度分布特性の現地観測 (現場で海水中の SS の粒度分布データを取得できる LISST-100X を導入)、並びに過去の水銀測定データの統計解析を実施した。

##### 平成 23 年度 :

数値モデルによる水俣湾の底泥・懸濁態水銀輸送シミュレーション、水銀動態モデルの精度検証や水銀のメチル化過程のモデリングに必要な水中の水銀濃度現地観測、底泥の粒度分布特性の現地観測、ならびに過去の水銀測定データの統計解析を実施した。

##### 平成 24 年度 :

数値モデルによる水俣湾の底泥・懸濁態水銀輸送シミュレーション、水銀動態モデルの精度検証や水銀のメチル化過程のモデリングに必要な水中の水銀濃度現地観測、底泥の粒度分布特性と水銀濃度の現地観測を実施した。

#### [研究実施成果の概要と考察]

##### 平成 21 年度 :

数値モデルによる解析から、八代海と有明海は、潮流の非線形性が強いことが確認された。さらに月の昇降点運動による起潮力の変化や干潟域の存在が底泥輸送に与える影響が大きいことも確認された。現地観測より、溶存態総水銀と溶存態メチル水銀の間に負の相関性があることと、9月にメチル化が進行することが確認された。懸濁態総水銀については、底泥の再懸濁に伴い底層で高い濃度を示す傾向が見られた。

#### 平成 22 年度 :

数値モデルについては、淡水流入による密度成層を正確に表現するため、平水流量と出水があった場合について再現性の検討を行い、淡水の挙動の再現性が良好であることを確認した。また、水俣湾の高解像度モデルにより、潮流シミュレーションを行い、水俣湾内の潮流の特徴を良好に再現できることを確認した。現地観測では、定期採水調査（月 1 回）と夏季採水調査（週 1 回）の結果より、浮遊懸濁物濃度 (SS)、溶存態総水銀、溶存態メチル水銀、ならびに懸濁態総水銀の鉛直分布を得た。定期採水調査においては、LISST-100X による海水中の SS の粒度分布データから、懸濁態総水銀との相関性を調べた。次に、底泥コアサンプルについて粒度分析を行い、現状の水俣湾における粒度分布の空間特性を把握した。また、過去の海水中水銀と水質データを用いた重回帰分析から、溶存態のメチル水銀—総水銀比 (MeHg/T-Hg) に関する重回帰式を得た。海水密度 ( $\sigma$ )、水温、全リン (T-P)、などと高い相関があった。今後は炭素量 (TOC や DOC) など加えた解析が必要であると考えられた。

#### 平成 23 年度 :

数値モデルにより、水俣湾から再懸濁した底泥が八代海に向けて流出し、水俣湾を中心にして南北方向に沈積する様子が再現された。現地観測から、定期採水調査（月 1 回）により、浮遊懸濁物濃度 (SS)、溶存態総水銀、溶存態メチル水銀、ならびに懸濁態総水銀の鉛直分布を得た。並行して LISST-100X による海水中の SS の粒度分布データ取得を行い、懸濁態総水銀との関係性を調べた。底泥表面(5cm)と 5-10cm 層の底泥コアサンプルについて、粒度分析と含水比測定を行い、現状の水俣湾の粒度分布と含水比の空間特性を把握した。また、堆積速度として、 $0.01 \text{ kg/m}^2/\text{day}$  を得た。2009 年夏季の海水中水銀データと水質データの重回帰分析より、溶存態のメチル水銀—総水銀比 (MeHg/T-Hg) に関する重回帰式を求めた。数値モデルによる底泥輸送の状況は、水俣湾周辺海域の水銀分布[Tomiyasu *et al.* (2000)]から推定される底泥輸送を表現できていた。現地観測より、水銀のメチル化・脱メチル化のモデリングや数値モデルの再現性評価のための水銀データの蓄積が進んだ。これらより、夏季成層期においては、表層への水銀供給を行うソースが底泥とは異なる可能性が示唆された。重回帰分析により、夏季成層期においては、海水中の溶存態メチル水銀と総水銀の比は、濁度、pH、クロロフィル *a*、密度勾配、全リン (T-P)、アンモニア態窒素、などと高い相関性があることが分かった。

#### 平成 24 年度 :

数値モデルについては、水俣湾から再懸濁した底泥が八代海に向けて流出し、水俣湾より南の海域へ流下し沈積する様子が再現された。南部海域については過去の底泥中総水銀濃度の測定結果と符合した結果が得られた。特に短期的シミュレーションでは見られなかった南部海域への流下の分岐などが正確に再現された。現地観測では、定期採水調査により、浮遊懸濁物濃度 (SS)、溶存態総水銀、溶存態メチル水銀、ならびに懸濁態総水銀の鉛直分布を得た。並行して SS 粒度分布測定装置 LISST-100X による海水中の SS の粒度分布データ取得を行い、懸濁態総水銀との関係性を調べた。その結果、海水中の懸濁態総水銀濃度には SS 粒度分布と明確な相関性があることが分かった。次に、底泥表面から 10 cm 厚で 3 層の底泥サンプルについて、粒度分析と含水比測定を行い、現状の水俣湾の粒度分布と含水比の空間特性を把握した。さらに、2.5 cm 厚の底泥サンプルについて総水銀濃度の測定を行い、現在の底泥中に残留する水銀レベルを把握した。また、堆積速度は  $0.016 \text{ kg/m}^2/\text{day}$  を得た。この値は、前年度実施した結果とほぼ同じ数値であった。

#### 全体 :

水俣湾の底泥・懸濁態水銀の 1 年程度の長期的な輸送状況の数値シミュレーションが可能になった。

また、定期採水調査結果の解析、底泥の粒度分布などの特性調査、ならびに海水中水銀データと水質データを用いた重回帰分析などを行った。これらの研究結果は、メチル化過程の解明と水銀変化サブモデル構築において有効に利用できるかと期待される。

[当該事業に基づく発表論文]

- 1) 矢野真一郎, 多田彰秀, 田井明, 矢野康平, 井村一樹, 藤原竜二 (2010) : 水俣湾における高頻度な水銀採水調査による微量水銀輸送量の測定, 土木学会論文集 B2 (海岸工学), Vol. 66, No. 1, pp.961-965.
- 2) 矢野真一郎, Winterwerp, J.C., 田井明, 齋田倫範 (2010) : 有明海・八代海における非線形潮汐の特性とその底泥輸送への影響に関する数値実験, 土木学会論文集 B2 (海岸工学), Vol.66, No.1, pp. 341-345.
- 3) 矢野真一郎, 田井明, 矢野康平, 松山明人, 藤原竜二, 多田彰秀, 園田育子, Herawaty Riogilang (2012) : 水俣湾における海水中の水銀の形態と輸送に関する現地調査, 土木学会論文集 B1 (水工学), Vol.68, No.4, pp. I\_1567-I\_1572.
- 4) Lou, S., Tada, A., Tai, A., Yano, S. and Liu, S. (2012) : Effect of River's Outflow and Wind Stress on Flow Field in the Yatsushiro Sea, 土木学会論文集 B1 (水工学), Vol.68, No.4, pp. I\_277-I\_282.
- 5) 矢野真一郎, 田井明, 久野彰大, 松山明人, 矢野康平, 多田彰秀, Herawaty RIOGILANG (2012) : 水俣湾における浮遊懸濁物の粒度分布特性について, 土木学会論文集B2 (海岸工学), Vol.68, No.2, pp .I\_961-I\_965.
- 6) 矢野真一郎, 久野彰大, 川瀬颯人, 松山明人, 田井明, Herawaty RIOGILANG, 多田彰秀, 園田育子, 谷口陽子 (2013) : 水俣湾における海水中懸濁態総水銀と浮遊懸濁物の粒度分布との関係について, 土木学会論文集B2 (海岸工学), Vol.69, No.2, pp. I\_1081-I\_1085.

[参考文献]

- 1) Tomiyasu, T. , A. Nagano, N. Yonehara, H. Sakamoto, Rifardi, K. Oki and H. Akagi (2000) : Mercury contaminant in the Yatsushiro Sea, south-western Japan: spatial variations of mercury in sediment, *Sci. Total Environ.*, **257**, pp. 121-132.
- 2) Tomiyasu, T. , A. Matsuyama, T. Eguchi, Y. Fuchigami, K. Oki, M. Horvat, R. Rajar and H. Akagi (2006) : Spatial variations of mercury in sediment of Minamata Bay, Japan, *Sci Total Environ.*, **368**, pp. 283-290.
- 3) Rifardi, Oki, K., and Tomiyasu, T. (1998) : Sedimentary environments based on texture of surface sediments and sedimentation rates in the South Yatsushiro Kai, SW Kyushu, Japan, *J. Sediment. Soc. Jpn.*, **48**, pp.67-84.

鹿児島湾海底噴気活動によって放出される水銀の周辺環境に及ぼす影響

The environmental impact of mercury released from sea bottom fumaroles in Kagoshima bay, Japan

[主任研究者]

富安卓滋 鹿児島大学大学院理工学研究科 教授

[共同研究者]

大木 公彦 鹿児島大学総合研究博物館 教授

日高 正康 鹿児島大学水産学部 講師

児玉谷 仁 鹿児島大学大学院理工学研究科 助教

河野百合子 鹿児島大学廃液処理室 特任助教

ウィルダールオナルドガンボアルイス 鹿児島大学大学院理工学研究科博士課程

湊 拓也 鹿児島大学大学院理工学研究科修士課程

[研究期間]

平成 21 年度～24 年度

[キーワード]

海底噴気熱水活動、鹿児島湾、水銀、海水、底質

[研究課題の概要]

鹿児島湾海底噴気・熱水孔から放出された水銀の周辺環境への影響を評価することを目的とし、放出された水銀の拡散経路、拡散の範囲そして、それに伴う化学形の変化を追跡した。本研究を通じて、季節による明確な水銀の拡散挙動が明らかとなり、現在の鹿児島湾の水銀の起源は海底噴気活動である事、また、温度躍層の発達によって海水の上下混合が妨げられる夏季に深部の広範囲で水銀濃度の上昇が確認されることが明らかとなった。また、その総水銀濃度の上昇に伴い、メチル水銀濃度も上昇する事が明らかとなり、海水中においてメチル水銀生成反応が起こっている事が示唆される結果となった。一方、温度躍層の発達が見られる夏季においても、湾中央部では水銀濃度の上昇や pH の低下は確認されず、海底噴気熱水活動の影響は、湾奥部に限られたものである事も確認された。海洋底質における水銀濃度分布も海水中水銀濃度分布と調和的であり、噴気熱水域において採取された底質中水銀濃度が最も高く、そこから離れるに従って、低下する傾向が見られた。一方総水銀濃度と総有機炭素量との間に高い正の相関が見られ、採取点ごとに総有機炭素量に対して、総水銀濃度をプロットすると直線となった。しかし、湾奥部中央の採泥点では、柱状に採取された底質の上部と下部で、その傾きが明らかに異なることが分かった。これは過去における環境の変化に対応するものと考えられるが、その原因は今の所分かっていない。

[背景]

鹿児島湾では 1970 年代に暫定基準値  $0.4 \text{ mg kg}^{-1}$  を超える数種の魚が捕獲された。その水銀の原因として、海底噴気熱水活動だけでなく、それまで使われていた有機水銀系農薬による可能性も指摘され、原因を明らかにすることができていない。

[目的]

水質や水銀濃度の変動と火山活動との関係を明らかにする。また、原子状水銀 ( $Hg^0$ )、水銀イオン ( $Hg^{2+}$ )、溶解性総水銀 (T-Hg) 及びメチル水銀 (MeHg) 各水銀化学種の濃度の変動範囲を定量的に示すとともに、濃度変動の観察される海域を明らかにする。また底質中における水平方向及び鉛直方向の水銀濃度分布を把握するとともに、底質の化学組成や総有機炭素含有量 (TOC) などとの関係を見る事で、水銀の周辺へ供給経路や存在形態についての知見を得る。

[期待される成果]

有機水銀系農薬は使用中止になって 30 年以上が経過していることから、現在の鹿児島湾の水銀分布を把握する事で、海底熱水噴気活動によって放出される水銀がどの程度鹿児島湾の環境に影響を及ぼしているか評価する事が可能となる。さらに、海洋における主要な水銀供給源の一つと考えられる海底噴気熱水活動の影響を評価するための重要な基礎データとなる。

[年次計画概要]

鹿児島大学水産学部附属練習船南星丸により試料採取を行った。

試料採取点を図 1 に示す。

2009 年には、湾北部最深部にある噴気熱水活動域周辺において試料を採取した(St. 1, 2, 3, 4)。2010 年度にはそこから急激に水深が浅くなる西方向へ採取点(St. 5, 6, 7)を設定した。2011 年度は水深がなだらかに浅くなる北西方向へ採取点(St. 8, 9)を設定した。2012 年度には、噴気熱水活動の影響を殆ど受けないと考えられる湾中央部に St. 10, 11, 12 を設定した。

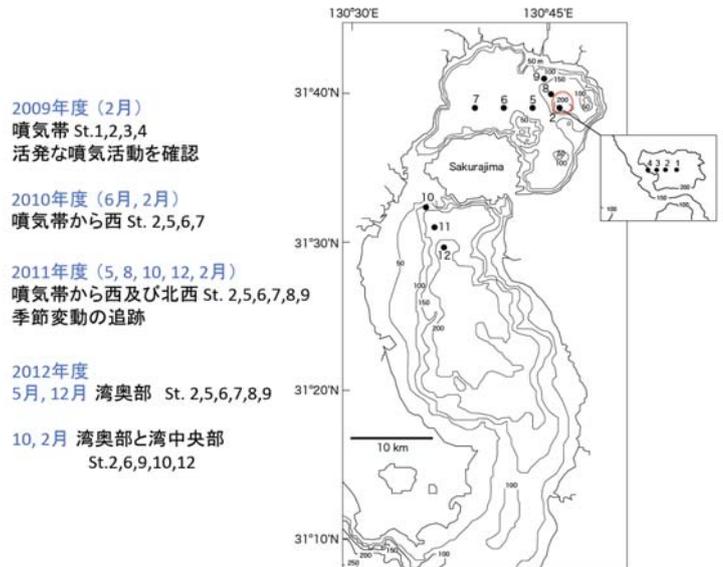
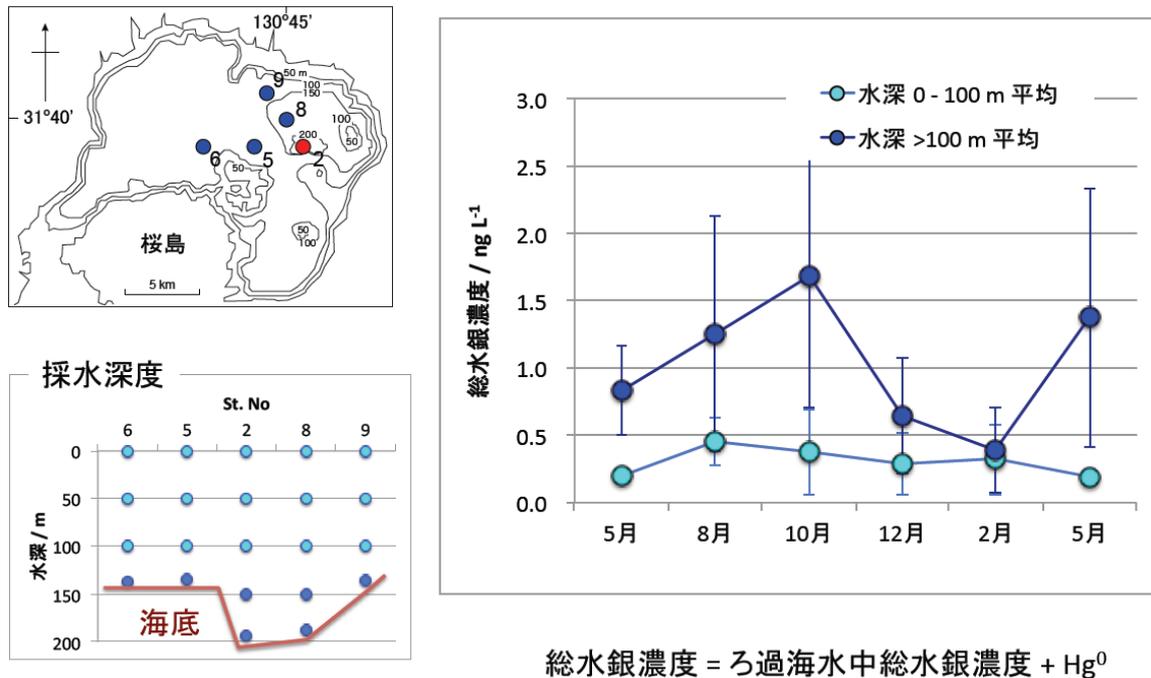


図 1 試料採取点

[研究実施成果の概要と考察]

2009 年は現在の噴気熱水活動の状況を把握する事を目的とし、噴気熱水域内の 4 点で試料採取を行った。活発な噴気活動が確認され、底質中水銀濃度が数 ppm を超える底質が存在する事が確認された。2010 年は噴気熱水域から西方向へ採取点を伸ばし、噴気熱水域のある水深 200 m 海域から、湾中央部への水銀の拡散を把握することを目的とした。この方向では、St. 2 から St. 5 までの間に、水深は 200 m から 150 m へと急激に浅くなり、St. 5-7 では、水深は 140 - 150 m でほぼ一定となる。夏と冬の採取を行った結果、夏に温度躍層が形成され、St. 2 では、150 m より深い層で pH の低下と水銀濃度の上昇が確認され、海底噴気熱水活動の影響が明確に現れている事が分かった。一方、そのような現象は St. 5 よりも西の地点では確認されなかった。2011 年度は、St. 2 を起点として北西方向へ採取点 St. 8, 9 を新たに追加した。下記の pH 異常と水銀濃度の上昇は St. 8, 9 では確認され、海底は緩やかに浅くなっていることから、水銀の拡散挙動には海底地形と海水循環が大きく影響する事がわかった。これをふまえて、2012

年度もこれら5点を海水採取の定点とするとともに、湾中央部 St. 10、11、12 を対照地点として継続調査を行った。



$$\text{総水銀濃度} = \text{ろ過海水中総水銀濃度} + \text{Hg}^0$$

図2 湾奥部海水中総水銀濃度の季節変動

図2に、表層から100mまでとそれ以深の層における海水中総水銀濃度の季節変動を示した。鹿児島湾独特の地形もあり、温度躍層の発達に伴い、循環できなくなった深層海水が噴気熱水活動により放出される水銀の影響を強く受けて水銀濃度が上昇することが示された。長期間の成層により10月に水銀濃度が最も高くなり、12月以降は躍層が緩むことにより海水の上下の循環が進行し、これに伴って深部の水銀濃度も低下しはじめ、躍層の消える2月に最も低い値を示すという年変動が確認された。湾奥部の上部海水の平均水銀濃度は年間を通じてほぼ一定の値を示しており、海底噴気熱水活動の影響は確認されなかった。10月には湾中央部においても、温度躍層の発達が確認されたが、水銀濃度は表層から最深部まで低い値で変動はなく、湾奥部における深層部の水銀濃度上昇は、噴気熱水活動によるものであること、また、その影響は湾奥部深層に限定的なものであることが示唆された。これは、湾中央部で採取された底質試料が外部からの水銀の供給を受けていないと考えられることから支持されるものである。一方で、海水中のMeHg濃度は、他の水銀化学種と同様、10月に最も高い値を示し、Hg<sup>2+</sup>およびHg<sup>0</sup>濃度に対して高い相関を示した。総水銀濃度に対するMeHg濃度が50%を超える試料もあり、これら海水中におけるメチル水銀濃度変動のメカニズムやそれらの生態系に対する影響については今後の継続的な調査が必要となる。

図3には、湾奥部表層底質中の水銀濃度を示した。底質中総水銀濃度はSt. 2から離れるに従って低下しており、底質中水銀は、海底噴気熱水活動に由来するものと考えられる。湾奥部では鉛直方向の水銀濃度変動が確認され、その変動は有機炭素量に対応していた。両者の間に高い正の相関が見ら

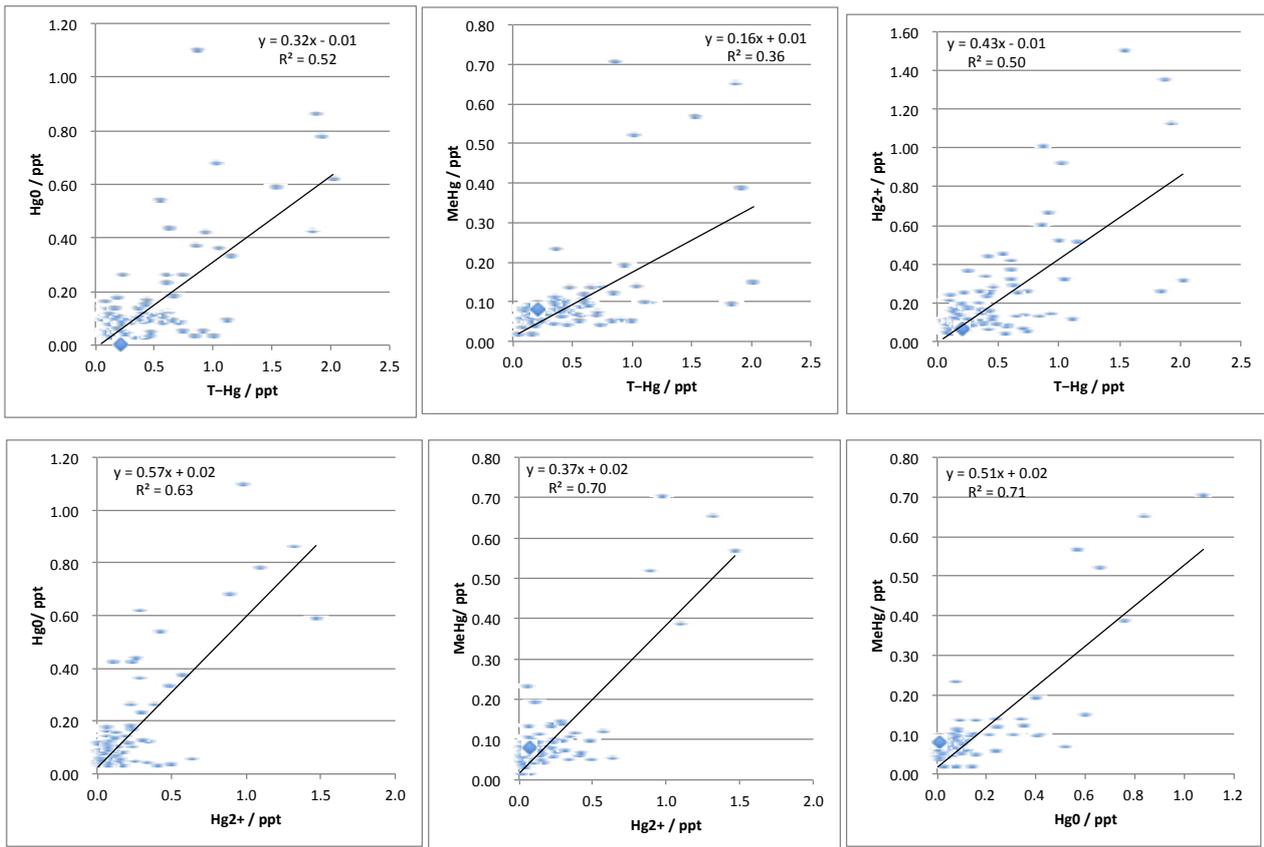


図3 各水銀化学種の相関（2011年5月、8月、10月、12月、2月）

れたが、同じ柱状試料において底質上部と下部で、総水銀濃度の総有機炭素量に対する依存性（傾き）に明らかな違い見られた（図4）。それが何に起因するものであるかは、明らかではないが、底質に対する水銀の供給を考える上で、貴重なデータと言える。粒度分布などのデータをふまえた底質の堆積状況を考察する事も必要となろう。

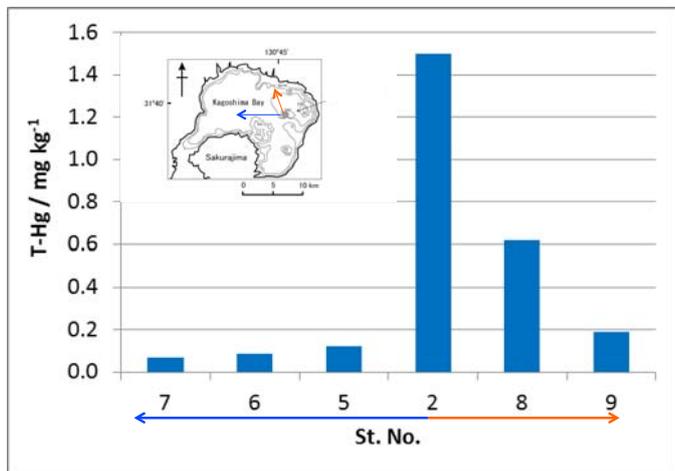


図3 湾奥部表層底質中総水銀濃度

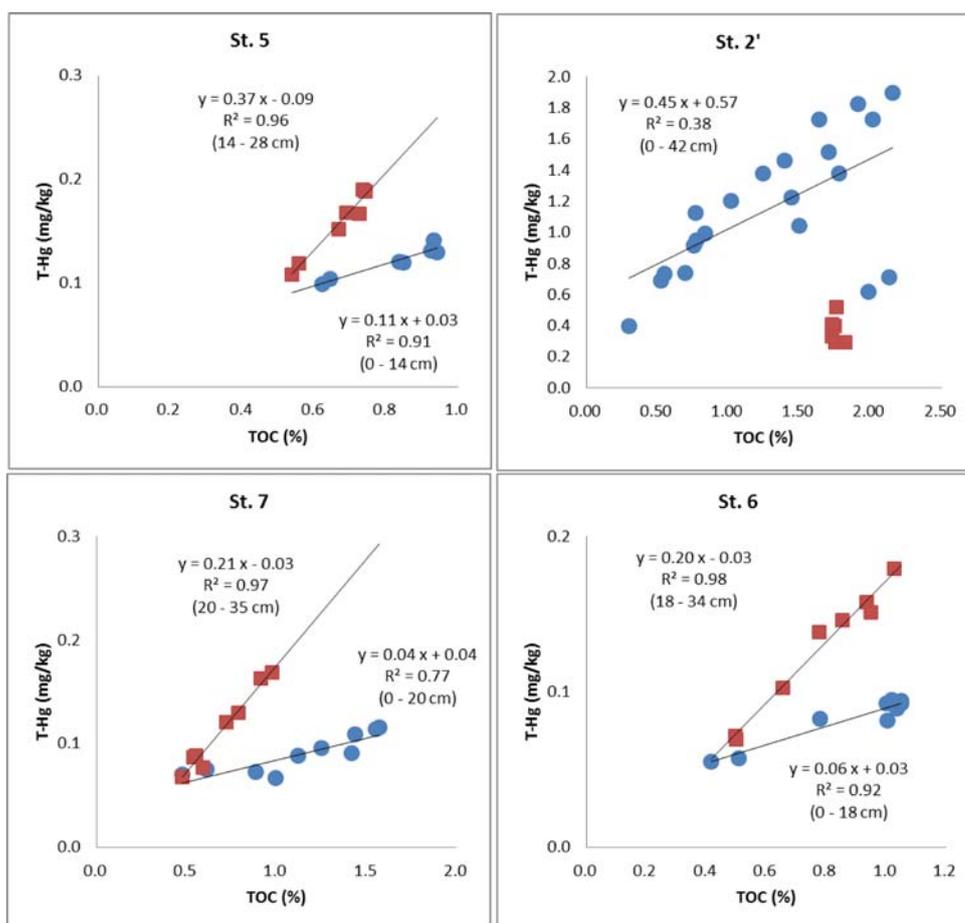


図4 総水銀濃度の総有機炭素量に対する依存性

[当該事業に基づく発表論文]

なし

[参考文献]

- 1) T. Tomiyasu, A. Matsuyama, T. Eguchi, K. Marumoto, K. Oki, H. Akagi, Speciation of mercury in water at the bottom of Minamata Bay, Japan, *Marine Chemistry* 112 (2008) 102–106
- 2) A. Matsuyama, T. Eguchi, I. Sonoda, A. Tada, S. Yano, A. Tai, K. Marumoto, T. Tomiyasu, H. Akagi, Mercury Speciation in the Water of Minamata Bay, Japan, *Water Air and Soil Pollution* 218 (2011) 399–412.
- 3) T. Tomiyasu, T. Eguchi, M. Yamamoto, K. Anazawa, H. Sakamoto, T. Ando, M. Nedachi, K. Marumo, Influence of submarine fumaroles on the distribution of mercury in the sediment of Kagoshima Bay, Japan, *Marine Chemistry* 107 (2007) 173–183

南 武志 (近畿大学)

[研究要旨]

弥生時代後期より古墳時代にかけて日本列島各地で爆発的に首長墓が築造され、さらにその首長墓から多量の朱が発見された例が各地で見られる。しかも、首長墓が大型であるほど用いられた朱の量も多い。朱を埋葬儀式に用いる風習は古代中国より伝わったと考えられ、朱は権力の誇示に用いられた可能性が高い。そこで遺跡朱の産地同定から当時の対外貿易と威信財交換の考察を試みる。日本と中国における主な朱(辰砂)産地を調べたところ、日本の主な鉱山では三重県丹生鉱山は縄文時代より辰砂鉱石を採掘していた記録が報告され、弥生時代後期に徳島県水井鉱山が開発されたことが知られている。また、奈良県大和水銀鉱山も同時期以降に開発された可能性がある。一方中国では、紀元前より陝西省の鉱山から辰砂鉱石が採掘され、また貴州省の鉱山も古いことが知られている。中国から朱を埋葬儀式に用いるという風習が伝わった当初は朱も中国より贈られたことが、魏志倭人伝で朱を日本に贈ったとの記載からも推定される。しかしながら、縄文時代から朱の存在は日本国内で知られており、日本産朱も使用されたと考えられる。中国産朱と日本産朱がどの遺跡で使用されていたかは当時の権力の推移と密接に関係していたと考えられ、産地同定方法の確立は非常に重要である。特に、前方後円墳発生前における対外文物の入手という観点からみた首長間交易の具体的な様相が明らかにされると考える。

今回、硫黄同位体比分析法を中心として遺跡出土朱の産地同定を行い、さらに水銀同位体比分析法と鉛同位体比分析法を確立し、産地同定法の精度を高めた。その結果、時代ごとに遺跡に使用された朱の産地が異なっていることが判明した。朱が埋葬儀式に用いられた墳墓は紀元前1世紀の弥生時代中期の佐賀県吉野ヶ里遺跡や福岡県安徳台遺跡などから始まる。この頃の朱は硫黄同位体比からは三重県丹生鉱山産と考えられる $\delta$ 値が得られたが、当時の朱以外の交易を考えると丹生鉱山が用いられた可能性は低く、現在水銀同位体比分析と鉛同位体比分析を加えて産地を検討中であり、鉛同位体比分析の結果からは中国北東部の可能性が示唆されている。遼寧省にあたるこの地域は、古代中国と日本の交易港である楽浪郡に近く、来年度に鉱石の採取を試みる予定にしている。弥生時代後期の1世紀から2世紀の西日本の日本海沿岸の対外貿易地に位置する王国と思われる遺跡では、中国陝西省産の朱が用いられていた。さらに、3世紀初め頃、古墳出現前夜の時期(邪馬台国の頃)に、その周辺地域を含め中国産朱から日本産(大和水銀鉱山産)朱へのダイナミックな切り替えが行われていた。3世紀後半の古墳時代前期では、大和水銀鉱山産の朱にほぼ統一され、その後巨大古墳の出現に合わせるように丹生鉱山産朱の使用が確認された。以上、弥生時代後期に地方の王国で中国から直接的あるいは間接的に集められた朱が埋葬儀式に用いられ、その後大和水銀鉱山産朱がその周辺地域に浸透して行き、さらに古墳時代全盛となると丹生鉱山産朱が用いられていくという、時代によって異なる産地の朱が用いられていたことが本研究で明らかにすることができたのと同時に、本研究を通じて現代では残留性の高い有害重金属として取り扱われている水銀が、古代では中国と日本の活発な交流関係を示唆する元素であることが明らかになった。

[当該事業に基づく発表論文]

- 1) 河野摩耶, 南 武志, 今津節生. 前方後円墳八世紀における朱の交易—イオウ同位体比分析による産地推定をとおして—. 古代学研究, 196号, 33-36 (2012).

- 2) 南 武志, 今津節生, 北川路子, 牧田碧夏, 西川恵祐, 永松 剛, 田中龍彦, 卜部達也, 木寺正憲, 石塚香織, 高久雄一, 高橋和也. 鉛同位体比測定に基づく遺跡から出土した朱(水銀朱)の産地の解析, 分析化学, 62(9)825-833 (2013).
- 3) 南 武志, 河野麻耶, 古川 登, 高橋和也, 武内章記, 今津節生. 硫黄同位体分析による西日本日本海沿岸の弥生時代後期から古墳時代の墳墓における朱の産地同定の試み, 地球化学, 47, 237-243 (2013).
- 4) 河野摩耶, 南 武志, 今津節生. 九州北部地方における朱の獲得とその利用ー硫黄同位体比分析による朱の産地推定ー, 古代, 132号 27-38 (2014).
- 5) Maya KAWANO, Akinori TAKEUCHI, Kazuya TAKAHASHI, Setsuo IMAZU and Takeshi MINAMI. It is Possible to Determine the Sources of Vermilion Used in Japanese Burial Mound of Yayoi and Kofun Periods. ISIJ International, 54 (5) 1155–1158 (2014). in press

## 食材としての魚類：メチル水銀と不飽和脂肪酸の系統的分析

井上 稔（尚絅大学）

### 〔研究要旨〕

環境から摂取する水銀で問題になるのはメチル水銀であり、その摂取のほとんどが魚介類の摂食に起因する。メチル水銀に対する感受性が発達中の胎児の神経系で特に高いことから、厚生労働省は、妊婦を対象に「水銀を含有する魚介類等の摂食に関する注意」を行い、数多くの魚介類の可食部（筋肉）の水銀濃度を報告している。しかしながら、日本人が摂食するのは筋肉に限らないことから本研究では、市販の魚類を解剖して種々の部分の総水銀濃度を測定し、筋肉の他、21年度の結果から最も水銀濃度の高かった肝臓については、分別定量によってメチル水銀の存在比について検討した。測定は、加熱気化原子吸光法で行った。メチル水銀と無機水銀は、メチル水銀が塩酸酸性条件下でトルエンに溶解する性質を利用して試料を前処理することによって分別定量した。分別定量は昨年度総水銀濃度を測定した4魚種中の3魚種に加えて、本年度は新たに4魚種を追加して行った。総水銀濃度は、肝臓、筋肉、心臓などで高く、卵や白子では低い傾向にあり、魚種間では、肉食の魚の方がプランクトン食の魚より高い傾向にあった。これまで検討した魚種のなかで筋肉の水銀濃度の最も高かったものはカサゴであった（クロマグロを除く）。体重との比較では、体重が大きいほど各臓器の総水銀濃度が高いものが多かった。筋肉と肝臓についての分別定量の結果から、筋肉はどの魚種も95%以上がメチル水銀であり、一方肝臓では30～80%がメチル水銀であった。その結果、平成21年度から検討した8魚種中、マアジを除く7魚種で、筋肉が最もメチル水銀濃度の高い組織であることが判明した。また水銀濃度が高いと報告されているクロマグロについては、赤身、中トロ、大トロ試料を同一個体から採取し、水銀濃度の他に脂肪酸の分析も行った。その結果、脂肪酸含有量が多いほど水銀濃度の低いことがわかった。

### 〔当該事業に基づく発表論文〕

Watanabe N, Tayama M, Inouye M, Yasutake A.

Distribution and chemical form of mercury in commercial fish tissues.

J Toxicol Sci. 2012;37(4):853-61.